

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253446

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl.

C07C233/36  
C07C233/38  
C07C255/10  
C07D233/14

(21)Application number : 07-110571

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 09.05.1995

(72)Inventor : KUBO MAKOTO  
SAKAI TAKANARI

(30)Priority

Priority number : 07 4625    Priority date : 17.01.1995    Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF PALED AMINO GROUP-CONTAINING FATTY ACID DERIVATIVE AND PRODUCTION OF AMIDEAMINO ACID OR BETAINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply obtain a high-quality fatty acid derivative having extremely favorable hue, capable of providing an amidoamino acid having excellent hue by reacting a fatty acid with a polyamine in the presence of a specific inorganic reducing agent and a specific metal.

CONSTITUTION: A fatty acid or its ester is reacted with a polyamine in the presence of an inorganic reducing agent (preferably  $\text{NaBH}_4$ ) selected from among borohydrides of the formula  $\text{M1}(\text{BH}_4)_n$  [M1 is an alkali(earth)metal, Al, etc.; (n) is 1-4 as a valency of M1] or a hydride of the formula  $\text{M2H}_n$  [M2 is an alkali (or alkaline earth)metal, Ti, etc.; (n) is 1-4 as a valency of M2] and a metal of the group VIII of the periodic table, its salt or its hydroxide [preferably iron, iron salt or iron (hydr)oxide] to provide the objective compound. A fatty acid or its ester of the formula  $\text{R1COOR2}$  [R1 is a 9-17C straight-chain alkyl; R2 is H or  $\text{CH}_3$ ] or its ester is preferably used as the fatty acid or its ester. Aminoethylethanolamine or dimethylaminopropylamine is preferably used as the polyamine.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3607355

[Date of registration] 15.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-253446

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 233/36		9547-4H	C 0 7 C 233/36	
233/38		9547-4H	233/38	
255/10		9357-4H	255/10	
C 0 7 D 233/14			C 0 7 D 233/14	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-110571	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月9日	(72) 発明者	久保 誠 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-4625	(72) 発明者	坂井 隆也 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
(32) 優先日	平7(1995)1月17日	(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 淡色化アミノ基含有脂肪酸誘導体の製造法、並びにアミドアミノ酸又はペタインの製造法

(57) 【要約】

【目的】 十分に淡色化された色相の良好なアミノ基含有脂肪酸誘導体、並びにアミドアミノ酸又はペタインを製造する方法の提供。

【構成】 脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを反応させてアミノ基含有脂肪酸誘導体を製造し、更に必要により、モノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させてアミドアミノ酸又はペタインを製造するに際し、特定のボロハイドライド又はハイドライドから選ばれる無機還元剤と、周期律表第VIII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物の存在下に反応を行う。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪酸又はそのエステルと、ポリアミンとを反応させてアミノ基含有脂肪酸誘導体を製造するに際し、一般式(1)



(式中、M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、4 級アンモニウム又はアミンを示し、m は M の価数を示す 1~4 の数である。) で表されるボロハイドライド、又は一般式(2)



(式中、M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン又はジルコニウムを示し、n は M の価数を示す 1~4 の数である。) で表されるハイドライドから選ばれる無機還元剤と、周期律表 VIII 族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物の存在下に反応を行うことを特徴とする淡色化アミノ基含有脂肪酸誘導体の製造法。

【請求項 2】 脂肪酸又はそのエステルが、一般式(3)

$$R^1 COOR^2 \quad (3)$$

(式中、R<sup>1</sup> は炭素数 7~23 の直鎖又は分岐のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基を示し、R<sup>2</sup> は H 又は炭素数 1~3 のアルキル基又はグリセライドから一つのアシルオキシ基を除いた残基を示す。) で表される高級脂肪酸又はそのエステルである請求項 1 記載の製造法。

【請求項 3】 R<sup>2</sup> が、H 又は炭素数 1~3 のアルキル基である請求項 2 記載の製造法。

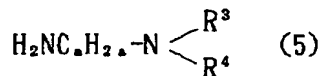
【請求項 4】 ポリアミンが、アルキレンポリアミン、ヒドロキシアルキルポリアミン又は N-ヒドロキシ低級アルキルアルカノールアミンである請求項 1~3 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 5】 ポリアミンが、一般式(4)

$$H_2NC_2H_4NHX \quad (4)$$

(式中、X は炭素数 2~4 のアルキロール基を示す。) で表されるジアミンである請求項 4 記載の製造法。

【請求項 6】 ポリアミンが、一般式(5)



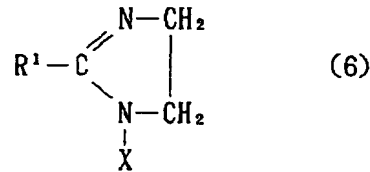
(式中、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は同一又は異なって、炭素数 1~3 のアルキル基を示し、a は 2~3 の数を示す。) で表されるジアミンである請求項 4 記載の製造法。

【請求項 7】 アミノ基含有脂肪酸誘導体が、イミダゾリン化合物又はオキサゾリン化合物である請求項 1~5 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 8】 アミノ基含有脂肪酸誘導体が、一般式(6)

【化 2】

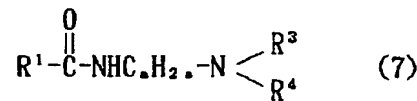
2



(式中、R<sup>1</sup> 及び X は前記の意味を示す。) で表されるイミダゾリン化合物である請求項 7 記載の製造法。

【請求項 9】 アミノ基含有脂肪酸誘導体が、一般式(7)

【化 3】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及び a は前記の意味を示す。) で表されるアミドアミンである請求項 1~3 又は 6 のいずれか一項に記載の製造法。

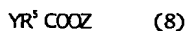
【請求項 10】 無機還元剤が一般式(1) で表されるボロハイドライドである請求項 1~9 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 11】 一般式(1) における M がアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、m が 1 又は 2 である請求項 10 記載の製造法。

【請求項 12】 無機還元剤が、NaBH<sub>4</sub> 又は LiBH<sub>4</sub> であり、周期律表 VIII 族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物が、鉄、酸化鉄、鉄塩又は水酸化鉄である請求項 1~11 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 13】 無機還元剤を脂肪酸又はそのエステルに対して 0.001~5 重量% 添加し、周期律表 VIII 族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物を脂肪酸又はそのエステルに対して 0.0001~0.01 重量% 添加する請求項 1~12 のいずれか一項に記載の製造法。

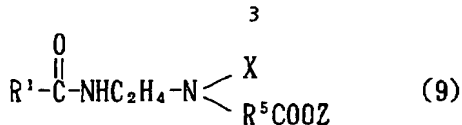
【請求項 14】 請求項 1~13 のいずれか一項に記載の製造法で得られたアミノ基含有脂肪酸誘導体を、一般式(8)



(式中、Y はハロゲン原子を示し、R<sup>1</sup> は炭素数 1~4 の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、Z は H 又はアルカリ金属を示す。) で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させることを特徴とするアミドアミノ酸又はベタインの製造法。

【請求項 15】 上記一般式(6) で表されるイミダゾリン化合物を一般式(8) で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させて一般式(9) で表されるアミドアミノ酸を得ることを特徴とする請求項 14 記載の製造法。

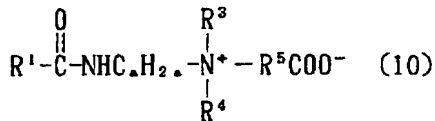
【化 4】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{X}$  及び  $\text{Z}$  は前記の意味を示す。)

【請求項16】 上記一般式(7) で表されるアミドアミンを一般式(8) で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させて一般式(10)で表されるベタインを得ることを特徴とする請求項14記載の製造法。

【化5】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  及び  $\text{a}$  は前記の意味を示す。)

【請求項17】 アミノ基含有脂肪酸誘導体と一般式(8) で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩との反応を、一般式(1) で表されるボロハイドライド、又は一般式(2) で表されるハイドライドから選ばれる無機還元剤の存在下に行う請求項14～16のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項18】 一般式(8) で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩がモノクロロ酢酸又はその塩である請求項14～17のいずれか一項に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イミダゾリン化合物、アミドアミン等のアミノ基含有脂肪酸誘導体の製造法、並びにこのアミノ基含有脂肪酸誘導体を用いたアミドアミノ酸又はベタインの製造法に関する。さらに詳しくは、脂肪酸又はそのエステルと、ポリアミンとを反応させてアミノ基含有脂肪酸誘導体を製造し、さらに必要によりこのアミノ基含有脂肪酸誘導体をモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させてアミドアミノ酸又はベタインを製造するに際し、特定の無機還元剤と周期律表第VII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物の存在下に反応させることにより、色相の良好なアミノ基含有脂肪酸誘導体や、アミドアミノ酸又はベタインを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】アミノ基含有脂肪酸誘導体、例えばイミダゾリン環構造を有し、一位をアルキロール基で置換された化合物(以後イミダゾリン化合物と記す)はイミダゾリン型界面活性剤(アミドアミノ酸型界面活性剤ともいわれている)の有用な中間体として知られており、またアミドアミンはベタイン型界面活性剤の有用な中間体として知られている。事実、市販されているシャンプーの一部にはこれらの界面活性剤が使用されている。特に近年、洗浄剤等に

4

用いられる界面活性剤は、界面活性能の他に生分解性、安全性、皮膚に対して低刺激である等、諸特性に優れたものが要望されており、これらの要件を満たす界面活性剤としてイミダゾリン型界面活性剤やベタイン型界面活性剤がある。

【0003】イミダゾリン型界面活性剤やベタイン型界面活性剤は優れた起泡力、洗浄力に加え、眼や皮膚に対する刺激が極めて低い特徴があり、近年、低刺激性シャンプー等の主要成分としてその使用量が増加している。

10 このように、イミダゾリン化合物やアミドアミン等のアミノ基含有脂肪酸誘導体は種々のイミダゾリン型界面活性剤やベタイン型界面活性剤の中間体として有用であるのみならず、それ自体も界面活性剤として多用されている。

【0004】この様なイミダゾリン化合物、アミドアミン等のアミノ基含有脂肪酸誘導体や、イミダゾリン型界面活性剤、ベタイン型界面活性剤に要求される品質の一つに色相が挙げられる。イミダゾリン化合物、アミドアミン等のアミノ基含有脂肪酸誘導体は脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを脱水縮合させることにより製造できる。一般的にこの縮合反応は、高級脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを反応温度80～200℃、常圧もしくは減圧下で反応させることにより進行する。この様な反応においては、一般に原料中に存在する僅かな量の不純物が熱的にあるいは微量の空気の下に着色物質へ転化し著しい着色が起こり、製品の色調あるいは最終製品の色調に大きく影響を及ぼす。

【0005】淡色化アミノ基含有脂肪酸誘導体に関する製造特許として、例えば米国特許第3,468,904号明細書20 があり、該明細書では、ソディウムボロハイドライド( $\text{NaBH}_4$ )等のアルカリ金属のボロハイドライドの使用が開示されているが、なお、淡色化が不十分であり、その改善が望まれている。なぜならば、かかる反応方法においては、空気反応系内への完全な遮断、即ち反応を通じて完全な気密を保持することは至難の技である。特に工業的なスケールでの反応ではなおさら困難であるため、十分に淡色化された製品は得られない。

【0006】従って、本発明の目的は、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを反応させて、十分に淡色化された色相の良好なアミノ基含有脂肪酸誘導体を製造する方法、並びにこのアミノ基含有脂肪酸誘導体を用いて色相の良好なアミドアミノ酸又はベタインを製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を改善し、色相の良好な高品質のアミノ基含有脂肪酸誘導体や、アミドアミノ酸及びベタインを簡単な操作で効率的に製造する方法を鋭意検討した結果、脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとを反応させる際、特定の無機還元剤と周期律表第VII族の金属、該金属の酸化物、

該金属の塩又は該金属の水酸化物の存在下に反応を行うことにより、極めて色相が良好なアミノ基含有脂肪酸誘導体を製造でき、さらにこのアミノ基含有脂肪酸誘導体をモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させると極めて色相が良好なアミドアミノ酸又はペタインが製造できることを見出した。このような事実を示唆するいかなる文献もなく、本発明者らはこの事実に到達することによって初めて、簡単な操作で効率的に高品質のアミノ基含有脂肪酸誘導体や、アミドアミノ酸及びペタインを製造することができるようになり、本発明を完成したのである。

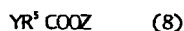
【0008】すなわち、本発明は、脂肪酸又はそのエステルと、ポリアミンとを反応させてアミノ基含有脂肪酸誘導体を製造するに際し、一般式(1)



(式中、 $M^m$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、4級アンモニウム又はアミンを示し、 $m$ は $M^m$ の価数を示す1~4の数である。)で表されるボロハイドライド、又は一般式(2)



(式中、 $M^n$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン又はジルコニウムを示し、 $n$ は $M^n$ の価数を示す1~4の数である。)で表されるハイドライドから選ばれる無機還元剤と、周期律表第VIII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物の存在下に反応を行うことを特徴とする淡色化アミノ基含有脂肪酸誘導体の製造法を提供するものである。また、本発明は、上記のような方法で得られたアミノ基含有脂肪酸誘導体を一般式(8)



(式中、 $Y$ はハロゲン原子を示し、 $R^1$ は炭素数1~4の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、 $Z$ はH又はアルカリ金属を示す。)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させることを特徴とするアミドアミノ酸又はペタインの製造法を提供するものである。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる脂肪酸又はそのエステルとしては、一般式(3)



(式中、 $R^2$ は炭素数7~23の直鎖又は分岐のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアリル基を示し、 $R^2$ はH又は炭素数1~3のアルキル基又はグリセライドから一つのアシルオキシ基を除いた残基を示す。)で表される高級脂肪酸又はそのエステルが挙げられる。具体的には、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、エルカ酸、12-ヒドロキシステアリン酸や、ヤシ油脂脂肪酸、綿実油脂脂肪酸、とうもろこし油脂脂肪酸、牛油脂脂肪酸、バパス油脂脂肪酸、パーム核油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸、アマニ油脂脂肪酸、ヒマシ油脂脂肪酸、オリーブ油脂

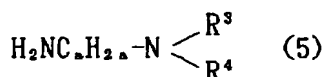
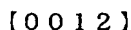
脂肪酸、鯨油脂脂肪酸等の植物油又は動物油脂脂肪酸又はこれらのメチルエステル、エチルエステル、グリセライドや、これらの混合物が例示される。これらの中では、 $R^2$ が、H又は炭素数1~3のアルキル基である高級脂肪酸又はその低級アルキルエステルが好ましく、特に好ましいものは、 $R^2$ が炭素数が9~17の直鎖アルキル基で、 $R^2$ がH又は $CH_3$ であるものである。

【0010】また、本発明で用いられるポリアミンとしては、アルキレンポリアミン、ヒドロキシアリルポリアミン、N-ヒドロキシ低級アルキルアルカノールアミン等が挙げられる。アルキレンポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノエチルアミン等が挙げられ、ヒドロキシアリルポリアミンとしては、アミノエチルエタノールアミン、アミノエチルプロパノールアミン、アミノエチルブタノールアミン、N-β-ヒドロキシプロピルプロピレンジアミン、ヒドロキシエチルジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルトリエチレントトラミン等が挙げられ、N-ヒドロキシ低級アルキルアルカノールアミンとしては、N-β-ヒドロキシエチルエタノールアミン等が挙げられる。

【0011】これらの中では、一般式(4)又は(5)で表されるジアミンが好ましい。



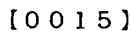
(式中、 $X$ は炭素数2~4のアルキロール基を示す。)

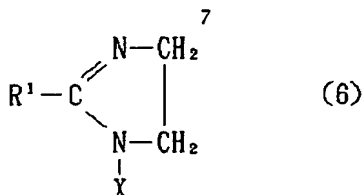


【0013】(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は同一又は異なって、炭素数1~3のアルキル基を示し、 $a$ は2~3の数を示す。)

一般式(4)で表されるジアミンとしてはアミノエチルエタノールアミン( $H_2NC_2H_4NHCH_2CH_2OH$ )が、一般式(5)で表されるジアミンとしてはジメチルアミノプロピルアミンが特に好ましい。

【0014】本発明において、アミノ基含有脂肪酸誘導体としては、脂肪酸又はそのエステルと、ヒドロキシアリルポリアミン又はヒドロキシアリルアルキレンポリアミンとの反応により得られるイミダゾリン化合物、脂肪酸又はそのエステルと、N-β-ヒドロキシ低級アルキルアルカノールアミンとの反応により得られるオキサゾリン化合物、脂肪酸又はそのエステルと、ジアルキルアミノアルキレンアミンとの反応により得られるアミドアミン等が挙げられる。好ましいものは、一般式(6)

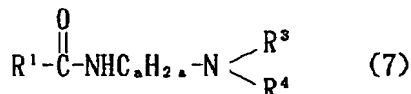




【0016】(式中、R<sup>1</sup>及びXは前記の意味を示す。)で表されるイミダゾリン化合物、あるいは一般式(7)

【0017】

【化8】



【0018】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びaは前記の意味を示す。)で表されるアミドアミンである。

【0019】本発明に用いられる無機還元剤の中で、一般式(1)で表されるボロハイドライドとしては、NaBH<sub>4</sub>、LiBH<sub>4</sub>、KBH<sub>4</sub>、Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Sr(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Li・Al(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラエチルアンモニウムボロハイドライド、テトラプロピルアンモニウムボロハイドライド、テトライソプロピルアンモニウムボロハイドライド、トリエチルアミンボロハイドライド、トリイソプロピルアミンボロハイドライド、トリブチルアミンボロハイドライド、トリイソブチルアミンボロハイドライド等が挙げられ、また、一般式(2)で表されるハイドライドとしては、NaH、KH、LiH、CaH<sub>2</sub>、TiH<sub>4</sub>、ZrH<sub>4</sub>等が挙げられる。これらの無機還元剤としては一般式(1)で表されるボロハイドライドが好ましく、特に一般式(1)におけるMがアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、mが1又は2であるボロハイドライドが好ましく、更に好ましくはNaBH<sub>4</sub>、LiBH<sub>4</sub>、更に特に好ましくはNaBH<sub>4</sub>である。

【0020】また、本発明で用いられる周期律表第VIII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物としては、Fe、Co、Ni等の金属、該金属の酸化物、該金属の塩が挙げられ、具体的にはFe、Co、Ni等の金属、FeO、CoO、NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の金属酸化物、Fe、Co、Ni等の金属のNH<sub>4</sub>、Cl、Br、SO<sub>4</sub>、PO<sub>4</sub>、CO<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub>塩、Fe、Co、Ni等の金属の水酸化物が挙げられる。好ましくはFe、FeO、CoO、NiO、FeCl<sub>3</sub>等である。本発明においては特に、NaBH<sub>4</sub>又はLiBH<sub>4</sub>と、鉄、酸化鉄、鉄塩又は水酸化鉄の存在下で反応させるのが好ましい。

【0021】本発明の製造方法において、高品質のアミノ基含有脂肪酸誘導体を得るためには、無機還元剤の添加時期としては、無機還元剤が酸性下では分解しやすいため、脂肪酸又はそのエステルとポリアミン、及び周期律表第VIII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物を反応容器に仕込んだ後、無機還元剤を添加することが好ましい。又予めポリアミンに無機還

元剤を溶解させた場合には仕込みの順序は特に問題とはならない。

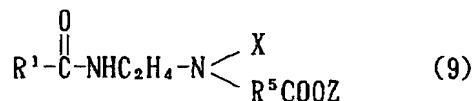
【0022】本発明において無機還元剤、及び周期律表第VIII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物で処理を行う温度や時間等は特に限定されないが、例えば上記のようなイミダゾリン化合物やオキサゾリン化合物を製造する場合には、反応温度は、0～120℃、好ましくは30～110℃の範囲であり、処理時間は、1分から5時間、好ましくは10～60分であり、処理を行っている間の圧力は、常圧が好ましい。また、無機還元剤、及び周期律表第VIII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物による処理を行った後、反応温度を180～220℃、反応圧力760～1mmHg、好ましくは400～5mmHgの範囲にてアミド化、イミダゾリン化等を行うのが望ましい。また、上記のようなアミドアミンを製造する場合には、アミド化の反応温度は、80～220℃、好ましくは90～200℃の範囲であり、反応時間は、1～10時間、好ましくは2～6時間である。また、脂肪酸エステルを用いた場合には必要に応じてソディウムメチラート等の触媒の存在下に反応させるのが好ましい。

【0023】本発明の方法において脂肪酸又はそのエステルとポリアミンとのモル比は、通常脂肪酸又はそのエステル：ポリアミン＝1：1～1：2であり、好ましくは1：1～1：1.5である。又、本発明に使用される無機還元剤の添加量は、脂肪酸又はそのエステルに対して0.001～5重量%が好ましく、0.01～0.3重量%が更に好ましい。また、周期律表第VIII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物の添加量は、脂肪酸又はそのエステルに対して0.0001～0.01重量%が好ましく、0.0005～0.005重量%が更に好ましい。

【0024】また、本発明においては、上記のようにして得られたアミノ基含有脂肪酸誘導体を前記一般式(8)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させて著しく色相が良好なアミドアミノ酸又はペプチンを得ることができる。例えば、一般式(6)で表されるイミダゾリン化合物を一般式(8)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させて一般式(9)

【0025】

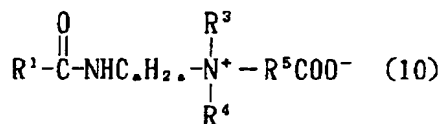
【化9】



【0026】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、X及びZは前記の意味を示す。)で表されるアミドアミノ酸を得ることができ、一般式(7)で表されるアミドアミンを一般式(8)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させて一般式(10)

【0027】

【化10】



【0028】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は前記の意味を示す。)で表されるベタインを得ることができる。本発明において、アミノ基含有脂肪酸誘導体と、モノハロアルキルカルボン酸又はその塩との反応は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、アミノ基含有脂肪酸誘導体がイミダゾリン化合物の場合、イミダゾリンをアルカリ水溶液で開環を行い、次にモノハロアルキルカルボン酸又はその塩を反応させる。反応はpH8～11の範囲に保つことが好ましく、反応温度は50～90℃の範囲が好ましい。反応は常圧でも加圧下で行っても良い。また、アミノ基含有脂肪酸誘導体が上記のアミドアミンの場合、アミドアミンとモノハロアルキルカルボン酸又はその塩とを、ベタイン化が終了するまではpHを8～10に保ち、その後は残存するモノハロアルキルカルボン酸塩の加水分解を促進するためにpH11.5～13の範囲に保って反応させることが好ましく、反応温度は50～100℃の範囲が好ましい。反応は常圧でも加圧下で行っても良い。

【0029】ここで用いられる一般式(8)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩としては、モノクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロプロピオン酸、モノプロモプロピオン酸又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられるが、モノクロロ酢酸又はその塩が特に好ましい。アミノ基含有脂肪酸誘導体に対するモノハロアルキルカルボン酸又はその塩の量は、1～3モル倍が好ましく、1～1.15モル倍が更に好ましい。

【0030】本発明においては、アミノ基含有脂肪酸誘導体を前記一般式(8)で表されるモノハロアルキルカルボン酸又はその塩と反応させる際にも、上記一般式(1)で表されるボロハイドライド、又は一般式(2)で表されるハイドライドから選ばれる無機還元剤を存在させることが好ましい。このように、無機還元剤を存在させることにより更に色相が良好なアミドアミノ酸又はベタインを得ることができる。

【0031】上記のような本発明の方法により、著しく色相が良好なアミノ基含有脂肪酸誘導体や、アミドアミノ酸及びベタインが得られる。この理由の詳細は不明な部分も多いが、特に脂肪酸又はそのエステル中に含まれる微量の着色成分、例えばトコフェロール類由来の着色前駆体を上記の特定の無機還元剤により非着色物質へと転化し、微量の周期律表第VIII族の金属、該金属の酸化物、該金属の塩又は該金属の水酸化物の存在は、反応系に酸素が存在した場合に起こる酸化反応、即ち着色に対して、抗酸化的効果を有し、着色物質への転化を防いでいるものと推定される。この様に本発明は色相の良好な

アミノ基含有脂肪酸誘導体、並びにアミドアミノ酸又はベタインの製造法として有用である。

【0032】

【実施例】次に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0033】実施例1

攪拌機、温度計、還流冷却器、及び圧力計を備えた1リットル容5ツ口フラスコに、ラウリン酸 200g (分子量200、1モル)を仕込み、窒素ガスをキャピラリー管より100cc/Hrで吹き込んだ。その後、アミノエチルエタノールアミン109.2g (分子量104、1.05モル、以下AE EAと略記)と酸化鉄(FeO)0.0015gを添加した。発熱により温度が100℃迄上昇した後に冷却し、60℃になった時点でソディウムボロハイドライド( $\text{NaBH}_4$ )0.18g (分子量38)を添加し、30分間保持した後、反応圧力を400mmHgに設定し、200℃に1時間かけて昇温した。反応温度が200℃に到達した時点で圧力を200mmHgへ低下させ、この条件下で2時間保持し、さらに圧力を5mmHgへ3時間で到達させて反応を終了し、50℃まで冷却した後、反応混合物を取り出した。この反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー1であった。

【0034】実施例2

実施例1で得られた反応混合物の全量、イオン交換水54g及び水酸化ナトリウム1.2gを攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた2リットル容4ツ口フラスコに仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温し、そのままの温度で約2時間攪拌を続けてイミダゾリンの開環を行った。次に、別に調製したモノクロロ酢酸ナトリウム(MW116.5)128.2gと水787gの溶液をこの容器内に仕込んだ。次に溶液の温度を70～80℃に保ちながら40%水酸化ナトリウム水溶液110gを4時間かけて滴下した。滴下終了後、更に75～80℃の温度で熟成を行った後に冷却して、30%の{N-ラウロイル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-N'-ナトリウムカルボキシメチル}エチレンジアミンを含む1220gの水溶液を得た。この生成物の色相を比色管にて測定した結果、色相はAPHA60であった。

【0035】実施例3

実施例1と同様の反応装置を用い、ラウリン酸の代わりにヤシ油脂肪酸メチルエステルを220.5g (分子量220.5、1モル)用いる以外は実施例1と同様の反応条件で行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー1であった。

【0036】実施例4

実施例3で得られた反応混合物を実施例2と同様にモノクロロ酢酸ナトリウムと反応させて、30%の{N-コイル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-N'-ナトリウ

ムカルボキシメチル} エチレンジアミンを含む水溶液を得た。この生成物の色相を比色管にて測定した結果、色相はAPHA 50であった。

#### 【0037】実施例5

実施例1の窒素ガスの代わりに、同じ流量の空気を吹き込む以外は、実施例1と同様の反応条件で行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー1であった。

#### 【0038】実施例6

酸化鉄(FeO)の代わりに、金属粉末鉄(Fe)を用いる以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー1であった。

#### 【0039】実施例7

酸化鉄(FeO)の代わりに、酸化ニッケル(NiO)を用いる以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー1であった。

#### 【0040】実施例8

酸化鉄(FeO)の代わりに、酸化コバルト(CoO)を用いる以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー1であった。

#### 【0041】実施例9

酸化鉄(FeO)の代わりに、塩化第二鉄( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を用いる以外は実施例1と同様の反応条件で行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー1~2であった。

#### 【0042】比較例1

酸化鉄(FeO)を使用しない以外は実施例1と同様の反応条件で行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー3であった。

#### 【0043】比較例2

比較例1で得られた反応混合物を実施例2と同様にモノクロロ酢酸ナトリウムと反応させて、30%の{N-ラウロイル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-N'-ナトリウムカルボキシメチル}エチレンジアミンを含む水溶液を得た。この生成物の色相を比色管にて測定した結果、色相はAPHA 200であった。

#### 【0044】比較例3

$\text{NaBH}_4$  及び酸化鉄(FeO)を使用しない以外は実施例1と同様の反応条件で行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー5であ

た。

#### 【0045】比較例4

$\text{NaBH}_4$  を使用しない以外は実施例1と同様の反応条件で行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー3であった。

#### 【0046】比較例5

$\text{NaBH}_4$  及び酸化鉄(FeO)を使用しない以外は実施例5と同様の反応条件で行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー7であった。

#### 【0047】比較例6

$\text{NaBH}_4$  を使用しない以外は実施例5と同様の反応条件で行った。反応混合物のイミダゾリン環含量はアミン価の測定値から94%であった。又、比色管にて色相を測定した結果、色相はガードナー7であった。

#### 【0048】実施例10

攪拌機、温度計、還流冷却器及び圧力計を備えた1リットル容5ツ口フラスコに、ラウリン酸 200g (分子量 200、1モル)と酸化鉄(FeO) 0.0015gを仕込み、窒素ガスをキャピラリー管より 100cc/Hrで吹き込みながら 180°Cへ昇温した。その後、予め、ジメチルアミノプロピルアミン 102g (分子量 102、1モル)にソディウムボロハイドライド( $\text{NaBH}_4$ ) 0.18g (分子量 38)を添加して溶解させたものを3時間かけて滴下した。その後、この条件下で2時間保持し、酸価(AV)を測定して10以下であることを確認した後に窒素ガスの吹き込みを止め、予め接続しておいた真空ポンプにより系内圧を50 Torrまで低下し、残存のジメチルアミノプロピルアミンを除去した後に、50°Cまで冷却した。この反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー1であった。

#### 【0049】実施例11

実施例10で得られた反応混合物の全量とイオン交換水 798gを攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた2リットル容4ツ口フラスコに仕込んだ後に、反応温度を80°Cへ昇温した。温度が到達したら、モノクロロ酢酸ナトリウム(MW116.5)の粉末品116.5gを仕込み、1時間熟成した後に40%NaOHを滴下して系内pHを12に調整した。その後、8時間熟成を行った後に冷却した。生成物は30%のラウロイルアミノプロピルジメチルグリシンペタインを含む1140gの水溶液が得られた。この生成物の色相を比色管にて測定した結果、色相はAPHA 50であった。

#### 【0050】実施例12

実施例10で得られた反応混合物の全量とイオン交換水 798gを攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた2リットル容4ツ口フラスコに仕込んだ後に、反応温度を80°Cへ昇温した。温度が到達したら、モノクロロ酢酸ナ



トリウム(MW116.5)の粉末品116.5 gを仕込み、1時間熟成した後に40%NaOHを滴下して系内pHを12に調整した。その後、 $\text{NaBH}_4$ を0.68g仕込み、8時間熟成を行った後に冷却した。生成物は30%のラウロイルアミノプロピルジメチルグリシンベタインを含む1140gの水溶液が得られた。この生成物の色相を比色管にて測定した結果、色相はAPHA20であった。

#### 【0051】実施例13

実施例10と同様の反応装置を用い、ラウリン酸の代わりにヤシ油脂肪酸メチルエステルを220.5 g (分子量220.5、1モル)を用いる以外は実施例10と同様の反応条件で行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー1であった。

#### 【0052】実施例14

実施例13で得られた反応混合物を実施例12と同様にモノクロロ酢酸ナトリウムの粉末品と反応させて、30%のココイルアミノプロピルジメチルグリシンベタインを含む水溶液を得た。この生成物の色相を比色管にて測定した結果、色相はAPHA20であった。

#### 【0053】実施例15

実施例10の窒素ガスの代わりに、同じ流量の空気を吹き込む以外は、実施例10と同様の反応条件で行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー1であった。

#### 【0054】実施例16

酸化鉄( $\text{FeO}$ )の代わりに、金属粉末鉄( $\text{Fe}$ )を用いる以外は実施例10と同様の条件で反応を行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー1

であった。

#### 【0055】実施例17

酸化鉄( $\text{FeO}$ )の代わりに、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )を用いる以外は実施例10と同様の条件で反応を行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー1であった。

#### 【0056】比較例7

$\text{NaBH}_4$ 及び酸化鉄( $\text{FeO}$ )を使用しない以外は実施例10と同様の条件で反応を行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー4であった。

#### 【0057】比較例8

比較例7で得られた反応混合物を実施例11と同様にモノクロロ酢酸ナトリウムの粉末品と反応させて、30%のラウロイルアミノプロピルジメチルグリシンベタインを含む水溶液を得た。この生成物の色相を比色管にて測定した結果、色相はAPHA200であった。

#### 【0058】比較例9

酸化鉄( $\text{FeO}$ )を使用しない以外は実施例10と同様の条件で反応を行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー3であった。

#### 【0059】比較例10

$\text{NaBH}_4$ 及び酸化鉄( $\text{FeO}$ )を使用しない以外は実施例15と同様の条件で反応を行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー7であった。

#### 【0060】比較例11

金属粉末鉄( $\text{Fe}$ )を使用しない以外は実施例16と同様の条件で反応を行った。反応混合物の色相を比色管にて測定した結果、色相はガードナー3であった。